

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

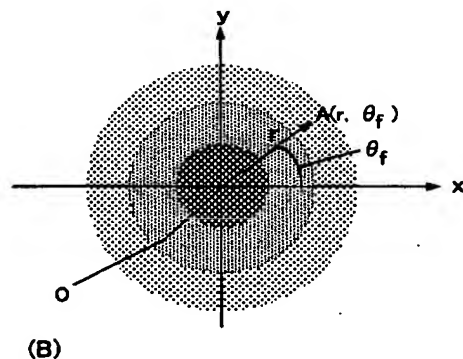
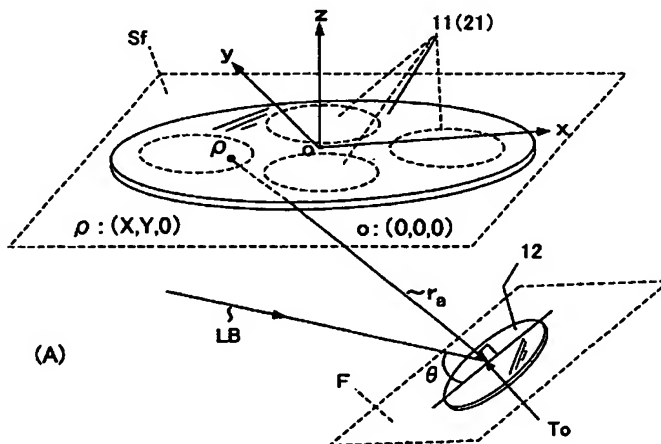
(10) 国際公開番号
WO 2004/042110 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/28, 14/54
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014188
(22) 国際出願日: 2003年11月7日 (07.11.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-325000 2002年11月8日 (08.11.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 酒井 滋樹 (SAKAI, Shigeki) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
(74) 代理人: 福田 賢三, 外 (FUKUDA, Kenzo et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目6番13号 柏屋ビル Tokyo (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING FILM ON SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板上への成膜方法



(57) Abstract: In a preprocess, in a state in which the positional relation between the space positions of incidence points of laser light (LB) on a test substrate (11) and a target (12) prepared for information collection is fixed, information about the distribution of film thickness on the test substrate with the film deposited according to given irradiation time is obtained in advance while irradiating the target (12) with laser light (LB) or irradiating the target (12) with laser light (LB) while rotating the test substrate. In this process, the deposition time in each relative positional relation is adjusted on the basis of the film thickness distribution information obtained in advance in the preprocess while relatively rotating the incidence points of laser light (LB) on the substrate (11) or the substrate holder (21) and target (12) around a particular rotation axis or relatively spatially moving them, or while simultaneously effecting such relative rotation and relative movement.

(57) 要約: 予工程において、情報収集用に準備した試験用基板11とターゲット12上のレーザ光LBの入射点の空間的位置の位置関係を固定した状態で、ターゲット12にレーザ光LBを照射するか、試験用基板を回転させながらターゲット12にレーザ光LBを照射するかしながら、一定の照射時間に応じて堆積された試験用基板上の膜厚分布情報を予め得る。本工程においては、基板11または基板ホルダ21とターゲット12上のレーザ光LBの入射点を、相対的に特定の回転中心軸の周りに回転させるか相対的に空間的に移動させながら、あるいはそうした相対的回転と相対的移動を共に行いながら、予工程において予め得た膜厚分布情報に基づき、各相対位置関係における堆積時間を調整する。



LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

基板上への成膜方法

技術分野

本発明は、レーザ・アブレーション法とか、用いるレーザがパルス・レーザである場合には特にPLD(Pulse Laser Depositon)法と呼ばれるレーザ蒸着法に代表される成膜手法を使った基板上への成膜における改良に関する。

背景技術

上述のようなレーザ蒸着法は、酸化物強誘電体、絶縁体、導電性酸化物、酸化物超伝導体、酸化物磁性体等々、多くの材料の薄膜作製のために特に研究レベルで広く用いられている。多くの利点を有し、将来性が極めて高いからである。

第7図には、この方法に用いる基本的な装置構成例が示されているので、これに即してまず基本的な点に就き説明すると、真空排気装置14により内部を所望の真空度の真空中に引かれる堆積室13内に置かれた一つまたは複数のターゲット12に対し、外部から図示していないレーザ光導入窓を介してレーザ光LBが照射される。すると、レーザ光LBが照射されたターゲット表面付近のターゲット構成材料が蒸発（アブレート）し、蒸発材料の発光状態であってプルーム15と呼ばれる、ターゲット法線方向に伸び、当該法線を概ね対称中心線として膨らんだ一種霧状の塊の形状のようになって当該ターゲット材料が放散し、これが基板ホルダ21にて支持された基板11上に堆積する。堆積室13内には必要に応じてガスGsを導入するが、例えば酸化物形成には酸素ガスを、窒化物形成には窒

素ガスを導入することが多い。また、これも必要に応じ、基板11は一般に基板ホルダ21に備えられたヒータ16により加熱される。

このようなレーザ蒸着法では、ターゲット12に入射した部分だけ局所的にアブレートするので、好ましいことに、ターゲット材料の化合状態がストレートに基板上堆積化合物の状態に反映する傾向がある。また、酸素等の導入ガスの容器内圧力は、低真空から高真空状態迄の広範囲から相当任意に最適値を選ぶことができる利点もある。こうした手法と良く比較される成膜法にスパッタリング法があるが、これは容器中に放電を起こさせる必要があり、その主体となるガスはアルゴンガスである。従って、酸素を導入したとしてもその圧力可変範囲は狭く、酸化物成膜を目的とする場合、適正な条件が選べないことが多い。実際、レーザ蒸着法で作製した例えば酸化物超伝導体は、その超伝導臨界温度はバルクの物性値に匹敵するし、また、強誘電体薄膜を成膜した場合にはその分極値も大きく、構造的に緻密でリーク電流も小さい等、優れた薄膜特性を得られることが多い。

このように、成膜される薄膜の物性制御性や特性の良好さ、相当に任意種類の薄膜を生成できるという融通性の高さ等々、優れた利点を多く有するレーザ蒸着法ではあるが、しかしまだ、解決されねばならない課題も残っていた。それは、成膜される薄膜の厚さの均一性に関する問題であり、これまでは基板上に成膜された薄膜の膜厚分布は相当な変動巾を持っていた。これは上述したように、ターゲット上のレーザ照射部（ターゲット・スポット）からターゲットの略々法線方向に向けてプルーム15が出来、プルーム15の中心線上（略々ターゲット法線上）に相当する部分に当たった基板部分では堆積量が多く、中心線から離れるとそれが急激に減少するからである。この欠点は、もちろん、基板面積が大きくなる程、顕著になるため、大面積の成膜には全く適さない現状に

あった。

実際、こうした欠点を解決するために、基板を移動させたり回転させたり、レーザー光を相対的に走査する等、従来からも種々の改良提案がなされてきた。しかし、代表的な従来文献として、文献1：特開平5-255842号公報や、文献2：特開平11-246965号公報などに認められる改善案でも、やはり未だに満足な結果は得られておらず、膜厚分布の変動幅が前者では10%以下とされているが、1~2%の範囲まで低下させることは困難であったし、後者の文献でも6%程度までしか、膜厚の均一化は得られていない。

もちろん、膜厚分布の均一化と言う点は、PLD法に限らず、上記したスパッタリング法その他の成膜法においても、より改善されるべき問題である。

発明の開示

本発明は上記目的を達成するために、真空引きされた堆積室内に配されたターゲットに対しレーザー光を照射し、このレーザー光の照射されたターゲット表面部分のターゲット材料を蒸発させて、堆積室内にて基板ホルダにより支持されている基板表面上に蒸発したターゲット材料を堆積させるレーザー蒸着法による成膜方法として、最終的に利用に供し得る薄膜（製品薄膜）を基板上に作成する本工程に入る前に、予工程として、試験用基板とターゲット上のレーザー光の入射点の空間的位置の位置関係を固定した状態、つまり、両者とも動かすことなく、ターゲットにレーザー光を照射するか、そうではなく、試験用基板を回転させながらターゲットにレーザー光を照射するかしながら、一定の照射時間に応じて堆積された試験用基板上の膜厚分布情報を予め得ておき、本工程においては、上記のように基板または基板ホルダとターゲット上のレーザー光の入射点とを、相対的に特定の回転中心軸の周りに回転させるか相対的に空間的に移動させながら、あるい

はこれら相対的回転と相対的移動を共にを行いながら、このようにして予め得た膜厚分布情報に基づき各相対位置関係における堆積時間を調整することを提案する。なお、当該予工程において、この予め得る膜厚分布情報は、少なくとも試験用基板とターゲット上のレーザ光の入射点との固定の位置関係自体を変えて複数収集しておく、本工程において、より精密な膜厚制御が可能となる。

ここで、ターゲットから蒸発したブルームの中心線が基板にはぶつからないような位置関係（配置）とすることが、本発明を適用する上では好ましいことが多い。

また、この堆積時間の調整は、レーザ光の照射時間の調整によることでもなすこともできるし、基板を連続回転させるときの回転速度の調整と、基板を相対的に移動させるときの移動速度の調整の一方または双方によることもできる。

なお、上記した相対的回転は、基板または基板ホルダをその中心の周りに回転させることでもなすように図るのが一般的であるが、空間的にある特定の中心軸の周りにターゲット全体を回転させること（つまりはレーザ光入射点を空間的に特定の軸の周りに回転させること）でも、装置構成は大掛かりになるものの、なし得ないことはない。相対的移動は、基板または基板ホルダを全体として移動することでもなすことも、レーザ光の光路を変え、ターゲット上の入射点の空間的位置を移動することでもなすことができる。後者の場合、大きな移動範囲とする場合には、当然のことながら、ターゲットそのものもレーザ光の光路可変に伴って移動させることになる。レーザ光は常にターゲットを照射していなければ意味がないからである。逆に小さな移動範囲であるならば、ターゲットは固定のままにすることも考えられる。レーザ光の光路を空間的に位置固定されたターゲットへの入射を保つ範囲で可変するのである。

さらに、いわゆるターゲットの局所的な「掘れ」を防ぐためには、堆積中に、ター

ゲート上のレーザ光の入射点の空間的位置は固定とした場合でも、ターゲットそれ自体は当該ターゲットを含む平面内で動かすようにすると良い。

ターゲットを照射するレーザ光は複数本であっても良いし、ターゲットも複数個あり、これら複数個のターゲットの一つ一つに対して、少なくとも一本以上のレーザ光を照射するようにしても良い外、基板ホルダに支持される基板も一枚ではなく、複数枚であっても良くて、いずれの場合にも既述した本発明の成膜法の基本構成に従うことができる。

本発明ではまた、上記のように予工程における手法を導入した結果、レーザ蒸着法以外の他の蒸着法、すなわち、抵抗蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンビーム蒸着法、スパッタ蒸着法等にも適用可能なことが分った。つまり、一般化して言えば、堆積室内において基板またはこの基板を支持する基板ホルダと堆積材料供給源とを相対的に特定の回転軸の周りに回転させるか移動させ、あるいは相対的回転と相対的移動を共に行いながら堆積を行う基板上への成膜方法において、本発明では、予工程において、情報収集用に準備した試験用基板と堆積材料供給源上の基準点の空間的位置の位置関係を固定した状態で、または試験用基板を回転させながら、一定の材料供給時間に応じて堆積された試験用基板上の膜厚分布情報を予め得た後、本工程においては、基板または基板ホルダと堆積材料供給源とを、相対的に特定の回転中心軸の周りに回転させるか相対的に空間的に移動させながら、あるいは相対的回転と相対的移動を共に行いながら、上記のように予工程において予め得た膜厚分布情報に基づき、各相対位置関係における材料供給時間を調整する。

ここでもやはり、予工程において得るべき上記の膜厚分布情報は、試験用基板と上記堆積材料供給源との位置関係自体を変えて複数収集しておくことが望ましい。

図面の簡単な説明

第1図(A)は、本発明方法を実施する装置の一例の概略構成図である。

第1図(B)は、基板上に成膜される薄膜の面内膜厚分布を一般的かつ模式的に説明する説明図である。

第2図(A)は、本発明を適用しての一実施例において予工程で得られた膜厚分布図である。

第2図(B)は、同じく、予工程で条件を変えて取られた他の膜厚分布を示す膜厚分布図である。

第2図(C)は、予工程で得られた膜厚分布情報に基づいて本発明を適用した結果得られた膜厚分布図である。

第3図(A)は、本発明を利用してのまた別な作製例において予工程にて複数得られた膜厚分布情報を示す膜厚分布図である。

第3図(B)は当該別な実施例において本発明を適用することで得られた膜厚分布図である。

第4図は、本発明方法をレーザ蒸着法以外の他の蒸着法にも適用する際の装置構成例の概略構成図である。

第5図は、本発明方法を実施するのに好適な装置システムの構成例である。

第6図は、本発明方法を実施するのに好適な装置システムの他の構成例である。

第7図は、一般にレーザ蒸着法を適用して基板上に薄膜を成膜する装置の公知の基本的な装置構成例を示す概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明を添付の図面に従ってより詳細に説明する。

第1図(A)は、本図では示していないが既に説明した真空引きされる堆積室内の構造をのみ示しており、特に基板11ないし基板を支持する基板ホルダ21と、レーザ光LB、及びレーザ光LBの照射されるターゲット12の一般化した相対位置関係例を示している。

図示の場合、基板11は一般的な円形ウェハ形状を想定しているが、これはそうであることに限らない。また、基板11を支持する基板ホルダ21はこれは既存技術に従って構成して良く、一枚の大きな基板11を支持する形態でも、あるいは図中に仮想線で示すように、相対的に小さな複数枚の基板11を所定の配置で支持するものであっても良い。

基板11に対向するターゲット12は、基板を含む面Sfに対し、その表面（すなわち当該ターゲット12を含む平面F）が平行になっている必要は無く、むしろ、本発明により大口径の基板11（複数枚の場合にも枚数を多くすれば結果として総面積は大となる）へのレーザ蒸着法適用が可能となった場合等には、レーザ光LBの光路が当該基板11によって邪魔されないように、図示のように傾斜を持って配置される方が普通になる。

以下では便宜のために、レーザ光LBは一般的なパルス・レーザであるとし、従ってレーザ蒸着法はここでは特に既掲のPLD法であると想定して説明を続けるが、予め位置関係について述べておくと、ターゲット12に対し、レーザ光LBは任意角度で入射する。しかし、これによりターゲット材料の蒸発した形態である既述のプルーム15（第7図）は、当該ターゲットのレーザ光入射点Toにおける法線方向に沿って略々伸びるものとなる。換言すると、レーザ光LBの入射角の如何によらず、プルーム15の中心線は、一般にターゲット表面の法線または略々法線となる。

図示のように、このターゲット入射点Toでのレーザ光LBとターゲット表面のなす角

度（入射角と呼ぶ）を θ とし、また、ターゲット12のレーザ光入射点 T_o （空間的に特定の位置を占める）からの法線が当該基板11を含む面 S_f とぶつかる点を p とする。これにより、当該 p 点からターゲット12のレーザ光入射点 T_o に向けて伸びるベクトル r_p を考えることができる。本書では記号「 r_p 」は単に英小文字で表してあり、通常の数学表記におけるベクトル表記とは異なるが、これは単に表記の都合である。

基板11はこの場合、円形であり、面内二次元方向に x 軸、 y 軸を置き、それらに直交する方向を z 軸として、当該円形基板11の中心を原点 $o(0, 0, 0)$ とし、従って上述の p 点は $(X, Y, 0)$ とする。この p 点は、図示の場合、基板11の表面にぶつかっているが、実は、後述もするように、基板11を含む面 S_f 上であれば、基板11の外側で基板11とはぶつからない位置であっても良い。簡単に言えば、レーザ光LBの照射されるターゲット入射点 T_o における法線が基板11上にはぶつからず、その外側で基板11を含む面 S_f にぶつかるような相対位置関係であっても良い。寧ろ、実際にはそうした配置の方が、好結果を得られることが多い。

さて、座標 (X, Y) 、ベクトル r_p 、角度 θ の組で表される任意の一配置を選んだとして、まずは基板11を回転させない条件で、第1図(B)に平面図的に模式図を示す所も参考にしながら説明を続けると、これまでの手法に即するのみでPLD法を適用した場合、それぞれある特定の温度条件、レーザ・エネルギー、照射時間、真空雰囲気及び環境ガス雰囲気に応じて単位時間内に基板11上に生成される堆積物（薄膜）の膜厚の面内分布は当該面内の位置の関数となる。この関数を A と置くと、第1図(B)に示すように、任意の点の位置を、基板ホルダないし基板回転中心からの極座標 r 、 θ_f で表すと、この関数 A は下式(1)にて表すことができる。

$$A(r, \theta_f) \dots\dots\dots (1)$$

このままでは、例えば改めて後述する第2図(A)に示すように、膜厚のばらつきは相当に大きくなる。第1図(B)では、一般に中心付近のブルーム濃度が濃くなることから、実際には膜厚の面内分布もそれに応じた連続的な変化となるが、表記の都合上で段階的に、ドットの密度ないし濃さで、そうした面内分布の変化の模様を表している。もちろん、これも簡単のために、図中では円対称の分布であるかのように示しているが、実際にはそうになっていないことが普通である。

そこでまず、本発明では、基板11を回転（簡単には等速回転）させながら成膜を行うことを考える。この回転は後述もするように、ターゲット12との間の相対回転で良いが、一般には基板11または基板ホルダ21をその中心軸の周りに回転させる。こうした場合、単位時間内におけるその膜厚分布Bは、下式(2)により表すことができ、動径rのみの関数となる。

$$B(r) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} A(r, \theta_f) d\theta_f \quad \dots\dots\dots (2)$$

尚、上記においてワードプロセッサを用いての印字表記の都合上、積分範囲を示す添え字位置が少しずれているが、念のため述べれば、積分範囲は0から 2π である。

上記の式から、座標X、Y、ベクトル r_a 、 θ で表される、適当個数N個の各位置（それぞれを配置1、 $\dots\dots$ 配置i、 $\dots\dots$ 配置Nと呼ぼう）の当該それぞれの配置において少なくとも一回、予工程として準備した試験用基板において基板を回転させずに単位時間当たりの膜厚分布を求めておけば、本工程では等速回転させながら各位置におけるパラメータ、例えば堆積時間を長短調整することで、相当に均一な膜厚分布を持つ薄膜を成膜できる。配置iに対しての既掲の式(1)、(2)のA、Bにはそれぞれ下付き文字で添え字iを付して A_i 、 B_i と表し、配置iにおける堆積時間は t_i と表すと、このときの膜厚分布Cはやはり動径rの関数となって、下式(3)のようになる。

$$C(r) = \sum_{i=1}^N B_i(r) t_i \dots\dots\dots (3)$$

ここでも Σ 記号の下添え字 $i=1$, 上添え字 N の位置は、印字表記の都合から、ずれている。

もちろん、調整パラメータとして、堆積時間（ブルーム照射時間）を調整するのが最も簡便で作業性も良いが、膜厚に関する他の成膜パラメータを調整、例えば照射するレーザ・エネルギーを調整するなどしても良いし、それら両者を併せて調整しても良い。場合により、ターゲット12へのレーザ光LBの入射角 θ を可変しても膜厚分布は変化することが本発明者の実験により分かっているので、予め予工程において θ の変化分に対する膜厚分布情報を得ておけば、当該 θ の可変調整も膜厚分布の調整に利用することができる。さらに、等速回転でなくても、計算は複雑になるが、原理的に膜厚均一化処理は可能である。本発明により膜厚を均一化できるということ、つまりは膜厚を調整できるということは、逆に言えば、均一な膜厚分布ではない、所望の膜厚分布を得ることも、また当然に可能であることを意味している。つまり、本発明によると、意図する膜厚分布を得ることができる一括し得る。

しかるに、 r_a , θ を固定して、 X , Y のみを変化させるようにすると、移動機構が簡単になる等、有利な場合がある。 $X=X_0$, $Y=Y_0$ の配置に対して、基板ホルダ21を止めた状態で、単位時間当たりの膜厚分布 $A(r, \theta_f)$ を一度、予工程で求めておく。ここで、上記した所を奏合すると理解できるように、 $X=X_0$, $Y=Y_0$ から配置を $X=X_j$, $Y=Y_j$ に変更しながら当該基板11をターゲットに関し相対回転させることを考えると、単位時間当たりの膜厚分布 $B_j(r)$ は下式(4)により表し得る。

$$B_j(r) = (1/2\pi) \int_0^{2\pi} A_o(r', \theta_f') d\theta_f' \dots\dots\dots (4)$$

ここで、

$$r' = \{(r \cos \theta_f - x_s)^2 + (r \sin \theta_f - y_s)^2\}^{1/2}$$

$$\tan \theta_f' = (r \sin \theta_f - y_s) / (r \cos \theta_f - x_s)$$

であり、 x_s , y_s は移動量を表している。つまり、

$$x_s = X_j - X_0$$

$$y_s = Y_j - Y_0$$

である。

こうしたことからすると本発明では X, Y だけを変化させ、 X_0, Y_0 の配置における回転停止時での特定時間ないし単位時間内に生成される膜厚分布を試験用基板において一度だけ求めておけば、それを補償するように、回転させながら配置 j における堆積時間 t_j を調整することで、本工程での基板上には均一または所望の膜厚分布を得ることができる。このときの膜厚分布は下式(5)により表すことができる。

$$C(r) = \sum_j B_j(r) t_j \quad \dots\dots\dots (5)$$

なお、上記においては、基板11を回転または平行移動させているが、これはもちろん、ターゲット12ないしレーザ光LBの入射点Toに対して相対的な移動であれば良い。つまり、基板11を固定し、照射点Toを回転または移動させても良いことが分かる。さらにまた、堆積時間 t_j の調整は、実質的にレーザ光LBの照射時間の調整でなし得る外、相対回転させるときの回転速度や相対移動させるときの移動速度の調整でもなすことができる。

予工程においても、基板ホルダ21を止めたままではなく、等速回転させて予めの膜厚分布情報を得ることも有効である。座標 (X, Y) 、ベクトル r 、角度 θ の組で表されるある配置で生成物の単位時間当たりの膜厚分布を求める。式(2)における B を直接、予工程で求める訳である。いくつかの必要な配置における膜厚分布を基板11を等速回転

させながら求めることで、それぞれの配置における堆積時間を調整し、均一ないし所望の膜厚分布を得ることができる。

適切な数の複数の配置 j を選び、各配置 j に対し、基板ホルダ21を回転したときの分布 $B_j(r)$ と、調整された堆積時間 t_j を用いて、先に式(5)で表したように均一もしくは所望の膜厚分布 $C(r)$ が得られる。従って、例えばまた一つの手法として、式(5)における $B_j(r)$ と $C(r)$ とを既知とするならば、逆問題を解く要領で、各配置 j に置ける堆積時間 t_j は決定できる。この解法に限定はないが、例えば次の手法によると便利である。

選んだ配置の数を M とする。各配置を表す指数 j は $j=1$ から $j=M$ までとなる。基板ホルダ上において、全面でも良いが、そうでなくて所望の円環状の面積範囲でも良い場合をも考慮して、当該所望の膜厚分布を得るべき半径範囲を $0 \leq r_u \leq r \leq r_v$ としよう。ここで、 $r_u \leq r \leq r_v$ の範囲中の適当な半径 r_s を選び、そこでの所望の膜厚を $C(r_s)$ とする。この $C(r_s)$ は、 M 個の配置の各々における堆積量の総和であり、下式(6)が成立する。

$$C(r_s) = \sum_{j=1}^M C_j'(r_s) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 $C_j'(r_s)$ は、各配置 j によるときの堆積量であり、試行的にその値を予め求めておくことができる。そして、このときの堆積時間 t_j' は既掲(4)式による単位時間あたりの膜厚分布 $B_j(r)$ を用いて、下式(7)で求められる。

$$t_j' = C_j'(r_s) / B_j(r) \quad \dots\dots\dots (7)$$

そこで、この t_j ($j=1, 2, \dots, M$) を用い、 $r=r_s$ でない、 $r_u \leq r \leq r_v$ の範囲の r に対する膜厚 $C_j'(r)$ を計算する。次いで、既掲の式(6)を満たすように、他の $C_j'(r_s)$ の組み合わせを選択し、同様の計算をして $C_j'(r)$ を求める。

こうした手順を繰り返し、得られた情報から適切な判断をして、所望の膜厚分布に最も近くなる $C_j'(r_s)$ の組み合わせ、すなわち配置 j に対する堆積時間 t_j' を選ぶ。こ

うした手順に従うと、この t_j' は、既掲の式(5)の t_j に他ならないものとなる。

なお、均一ないし所望の膜厚分布 $C(r)$ を得るための上記予工程における配置の数 M は、精度を上げるためには多い方が良いが、本発明者の実験によれば、現実的には2～5程度で十分である。

また、入射点 To の空間的位置は固定であっても、レーザ光LBが相対的にはターゲット12の表面を走査する関係となるように、ターゲット12の方を当該ターゲット12を含む平面F内で回転させたり平行移動させたりすることも実用化ではかなり有効な配慮となる。ターゲット12の一部分のみの「掘れ」を防止し得るからである。つまり、レーザ光LBは固定の光路に従って照射され、入射点 To の空間的位置は固定であっても、アブレートするターゲット表面の点そのものは時々刻々と変わるようにすると有効だということである。レーザ光の本数も一本に限らない。複数本を同時に用いても良く、その場合にも、従前の手法により、基板11とターゲット照射点（プルーム発生原点） To とを相対的に回転も移動もさせない状態で単位時間内に得られた予工程における生成物分布（膜厚分布）情報や、位置関係を変えて得られた複数の膜厚分布情報に基づき、堆積パラメータ、主として各部位、各回転角位置におけるレーザ光照射時間 t_j を調整することで、均一または所望の膜厚分布を持つ薄膜を生成できる。

以下では本発明に従った実際の作製例を挙げる。基板11として10cm径のシリコン基板を選び、これを略々同径の基板ホルダに支持させた。ターゲット12の材質は HfO_2 である。雰囲気ガスは酸素、窒素の混合ガスで、真空度は0.1Torr となるように堆積室内を真空引きしてある。用いたレーザ光LBは波長248nmのKrFエキシマ・レーザ・パルスである。

まず、対比のため、従来法によるものとし、各相対位置関係のパラメータとして、

ターゲット12の傾き θ を 30° 、ベクトル r の長さを 5cm 、基板を含む面 S_f とターゲット法線がぶつかる点 A の座標 (X, Y) を単位 cm で $(-5, 0)$ 、つまり、ベクトル表記とすれば、ベクトル r は $(5\cos 60^\circ, 0, -5\sin 60^\circ)$ として、基板11を回転させながら、86分、堆積を行った。

その後、分光エリプソメトリ法により膜厚を測定した所、その結果は第2図(A)に示すようになり、中心点と最外周とでは、膜厚変動はほぼ 200\AA (オングストローム) にも達し、極めて大きな不均一性を呈してしまった。なお、こうした操作は、本発明を適用してこれを改善しようとする場合、予工程において予め膜厚分布情報を得ていることに相当する。

次に、ターゲット法線が基板を含む面 S_f にぶつかる点を基板11から外し、基板より外側の、 $(X, Y) = (-7, 0)$ (単位は同様に cm) として上記と同条件で堆積を試みた結果、第2図(B)に示すように、多少は良くなったとは言え、まだ 30nm 程度の膜厚のばらつきはあり、これ以上の大径基板であったなら、許容できない状態であった。この特性もまた、予工程において別の試験基板上に得られた、別の膜厚分布情報となり得る。

そこで、これまでに説明した本発明方法に従い、上述の第2図(A), (B) から得られた膜厚分布情報に基づいて本工程に相当する工程で補償を行い、基板11を回転させながら各部位における堆積時間の調整を行った所、第2図(C)に示されるように、膜厚変動幅がなんと $\pm 1\%$ 以内に入る膜厚均一化に関し、極めて良好な結果が得られた。なお、図中で、同じ中心からの位置の測定結果が少し上下に幅を持っているのは分光エリプソメトリ法による測定に起因したばらつきである。

本発明によるさらに別の実施例を上げれば、基板11としてより大きな 20cm 径のシリコン基板を選び、これをやはり略々同径の基板ホルダに支持させた。上記の作製例と同

様に、ターゲット12の材質は HfO_2 であり、雰囲気ガスは酸素、窒素の混合ガスで、真空度は0.1Torr となるように堆積室内を真空引きしてある。用いたレーザー光LBもまた、波長248nmのKrFエキシマ・レーザー・パルスである。

各相対位置関係のパラメータとして、ターゲット12の傾き θ は 30° 、ベクトル r の長さを5cmとし、基板11を含む面Sfとターゲット法線がぶつかる点Aの座標(X, Y)を単位cmで(-4.5, 0)として、基板11を回転させながら堆積を行った。その後、同様に分光エリプソメトリ法により膜厚を測定した所、第3図(A)の塗り潰した四角印で示すようなものとなった。ここでは堆積された膜厚を堆積時間で割った、毎分当たりの堆積膜厚になっている。同様のことを、(X, Y)=(-6.5, 0), (X, Y)=(-8.5, 0), (X, Y)=(-11.5, 0)のそれぞれの配置で行った所、やはり第3図にそれぞれ示す結果が得られた。

これは結局、予工程において配置を変えて複数の膜厚分布情報を収集したことになり、この情報と、既述した本発明の方法に従い、基板11を回転させながら各部位における堆積時間の調整を行った。

具体的に言うならば、最終的に得るべき所望の膜厚を300オングストロームとした場合、(X, Y)=(-4.5, 0), (X, Y)=(-6.5, 0), (X, Y)=(-8.5, 0), (X, Y)=(-11.5, 0)の各配置において堆積時間をそれぞれ、17分37秒, 17分37秒, 10分42秒, 123分45秒とすることで、第3図(B)に示されるように、極めて良好な結果が得られた。大径20cmのウェハであるにも拘わらず、面内膜厚の平均値が296.3オングストローム、面内に亘っての変動幅は僅か $\pm 2.4\%$ でしかない。所望の膜厚300オングストロームに対しての変動率にしても、1.2%以内と僅少に留まっている。なお、先に述べた通り、(X, Y)=(-11.5, 0)の配置は、ターゲットから蒸発したプルームの中心線が半径10cmの基板にはぶつからない配置となっている。

以上においては、各回転角位置における堆積時間の調整は、文字通りその各位置でのレーザ照射時間調整としたが、既に触れたように、連続回転状態での回転速度の調整でも、等価的に各部位ごとの堆積時間を調整していることになる。もちろん、レーザ照射時間と回転速度の双方を併せて調整しても良いし、さらに、基板11の平行移動操作を加えても良く（実際には基板ホルダ21の移動または相対的にターゲット12の移動となるが）、この際の移動速度もまた、堆積時間調整のパラメータとし得る。また、均一化ではなくて、所望の膜厚分布を得るために本発明を適用できることは最早理解できよう。

しかるに、上記のように、レーザ蒸着法につき考察を施してきた結果、本発明方法は逆に、他の成膜手法にも適用可能なことが分った。つまり、基板または基板ホルダと堆積材料蒸発源（供給源）とを相対的に特定の回転軸の周りに回転させるか移動させ、あるいは相対的回転と相対的移動を共に行いながら堆積を行う成膜法であるならば、等しく適用できる。抵抗蒸着法、電子ビーム蒸着法、イオンビーム蒸着法、スパッタ蒸着法等にも適用可能なのである。

従来、大面積に亘って均一な薄膜を成膜するためには、材料供給源を薄膜を堆積すべき基板から十分に距離的に放すことが必要との考えがあった。しかし、これでは、当然のことながら、基板が大型化するに伴い、装置（堆積室）はどんどん大きくならざるを得なかった。ところが、ここに本発明の思想を適用すると、装置はそれ程に大型化させないで済む。

例えば第4図に示すように、材料供給源31と基板11ないし基板ホルダ21との距離は短くしても、レーザ蒸着法に関して既述してきたと同様に、本発明の手法に従い、予工程での試験用基板への成膜を行って膜厚分布情報を予め得た後、本工程において、基板11または上記基板ホルダ21と材料供給源31において予め定めておける材料放出（飛散）

基準点とを、相対的に特定の回転中心軸 z の周りに回転(R) させるか相対的に空間的に移動 (M2及び/あるいはM1) させながら、あるいは、このような相対的回転Rと相対的移動 (M2及び/あるいはM1) を共に行いながら、予工程において予め得た膜厚分布情報 (望ましくは複数) に基づき、各相対位置関係における堆積時間 (材料供給時間) を調整すれば良い。情報収集に関し既に述べた各種の配慮はここでも同様に採用することができる。もちろん、矢印M2及び/あるいはM1に沿っての基板11または上記基板ホルダ21と材料供給源31との相対的な平行移動時にも、基板11または基板ホルダ21を含む面Sfと材料供給源31の位置関係を示すベクトル r_b は固定にして、当該ベクトル r_b と面Sfとの交点 p が面Sf上を動くようにする。作製時の配慮については、既に第2, 3図各図に即しての説明に準じることができる。

このような構成にすると、基板11ないし基板ホルダ21が大径になっても、従来の構成に比し、基板11を含む面Sfに垂直な方向の装置寸法は著しく小さくすることができ、装置全体を小型なままに留めることができる。従来の抵抗加熱装置や電子ビーム蒸着装置では、基板 (基板ホルダ) 直径と、基板 (基板ホルダ) と材料供給源31との距離の比が、

基板 (基板ホルダ) 直径 : 基板 (基板ホルダ) と材料供給源31との距離 = 1 : d

として、 $d=2\sim 10$ であったものが、本発明では $d < 1$ にすることすら、可能になる。もちろん、平行移動方向は一方向であれば、装置構成は格段に簡便化するが、本発明の方法に従えば、そうした構成であっても、均一または所望の膜厚分布を持つ薄膜を成膜できる。なお、スパッタ法の場合には、実質的に一对の電極が対向し、一方の電極側に基板が位置することになるが、他方の電極側からの材料供給源にも、ベクトル r_b がぶつかる幾何的な基準点を決定できるので、同様に上記した本発明手法は採用することができる。

きる。電子ビーム蒸着法やイオンビーム蒸着法はもちろん、抵抗加熱蒸着法の場合にも然りで、溶融させる材料の入ったルツボの表面にて幾何的な基準点を設定できる。

本発明方法を実施する装置を組む場合、真空環境と真空外環境間で各工程の作業が連続的に行えれば便利である。それには例えば、第5図に示すようなシステムが考えられる。レーザ蒸着、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、イオンビーム蒸着、スパッタ蒸着等、選択した蒸着法により実際に成膜を行う、一般に真空環境に置かれる成膜室51と、成膜前または後に複数枚の基板ないし基板を搭載した基板ホルダを収納しておく収納室53と、これら両室の間で必要に応じ、真空環境側の真空を破らずに基板ないし基板ホルダを搬出入するように構成された搬出入室52とを一連に結合する。

さらに便利には、第6図に示すように、上述の成膜室51、収納室53、そして搬出入室52に加え、予工程における膜厚分布を決定し、堆積時間などを決定するために当該予工程での膜厚分布を評価する評価室54をも、搬出入室52に結合すると良い。

膜厚分布の評価方法は、既述したエリプソメータを利用する手法が便利ではあるが、もちろん、限定されるものではない。真空を破らない基板ないし基板ホルダの搬送には、これ自体は公知のロボットアームや搬送棒を利用した機構を採用できる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明によると、基板上に成膜される膜厚分布の非制御性を大幅に改善でき、極めて均一な膜厚分布を得ることも、所望の膜厚分布を得ることもできる。均一な膜厚分布を得たいとする用途に関しては、換言すれば、従来以上に大口径の基板を用い得ることにもなる。各種必要とされる成膜用途に対し、本発明の寄与する所、極めて大なるものがある。

請 求 の 範 囲

1. 真空引きされた堆積室内に配されたターゲットに対しレーザ光を照射し、該レーザ光の照射されたターゲット表面部分のターゲット材料を蒸発させて、該堆積室内にて基板ホルダにより支持されている基板表面上に該蒸発したターゲット材料を堆積させるレーザ蒸着法による基板上への成膜方法であって；
予工程において、情報収集用に準備した試験用基板と上記ターゲット上の上記レーザ光の入射点の空間的位置の位置関係を固定した状態で該ターゲットに上記レーザ光を照射するか、該試験用基板を回転させながら該ターゲットに上記レーザ光を照射するかしながら、一定の照射時間に応じて堆積された上記試験用基板上の膜厚分布情報を予め得た後；
本工程においては、上記基板または上記基板ホルダと上記ターゲット上の上記レーザ光の入射点とを、相対的に特定の回転中心軸の周りに回転させるか相対的に空間的に移動させながら、あるいは該相対的回転と該相対的移动を共にを行いながら、上記予工程において上記予め得た膜厚分布情報に基づき、各相対位置関係における堆積時間を調整すること；
を特徴とする基板上への成膜方法。
2. 上記ターゲットから発せられたプラズマの中心線が、上記基板にはぶつからない位置関係とすること；
を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。
3. 上記膜厚分布情報は、上記試験用基板と上記ターゲット上の上記レーザ光の入射点との固定の位置関係自体を変えて複数収集すること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

4. 上記堆積時間の調整は、上記レーザ光の照射時間の調整によること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

5. 上記堆積時間の調整は、上記基板を連続回転させるときの回転速度の調整と、該基板を相対的に移動させるときの移動速度の調整の、一方または双方によること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

6. 上記相対的回転は、上記基板または上記基板ホルダをその中心の周りに回転させることでなすこと；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

7. 上記相対的移動は、上記基板または上記基板ホルダを全体として移動することになすこと；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

8. 上記相対的移動は、上記レーザ光の光路を可変し、上記ターゲット上の上記入射点の空間的位置を移動することになすこと；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

9. 上記堆積中においては、上記レーザ光が常に入射する条件で、上記ターゲットを該ターゲットを含む平面内で移動させること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

10. 上記レーザ光は複数本を用いること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

11. 上記ターゲットも複数個あり、該複数個のターゲットの一つ一つに対し、少なくとも一本以上のレーザ光を照射すること；

を特徴とする請求の範囲第 9 項記載の基板上への成膜方法。

12. 上記基板ホルダに支持される基板は複数枚であること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

13. 堆積室内において基板または該基板を支持する基板ホルダと堆積材料供給源とを相対的に特定の回転軸の周りに回転させるか移動させ、あるいは相対的回転と相対的移动を共にしながら堆積を行う基板上への成膜方法であって；

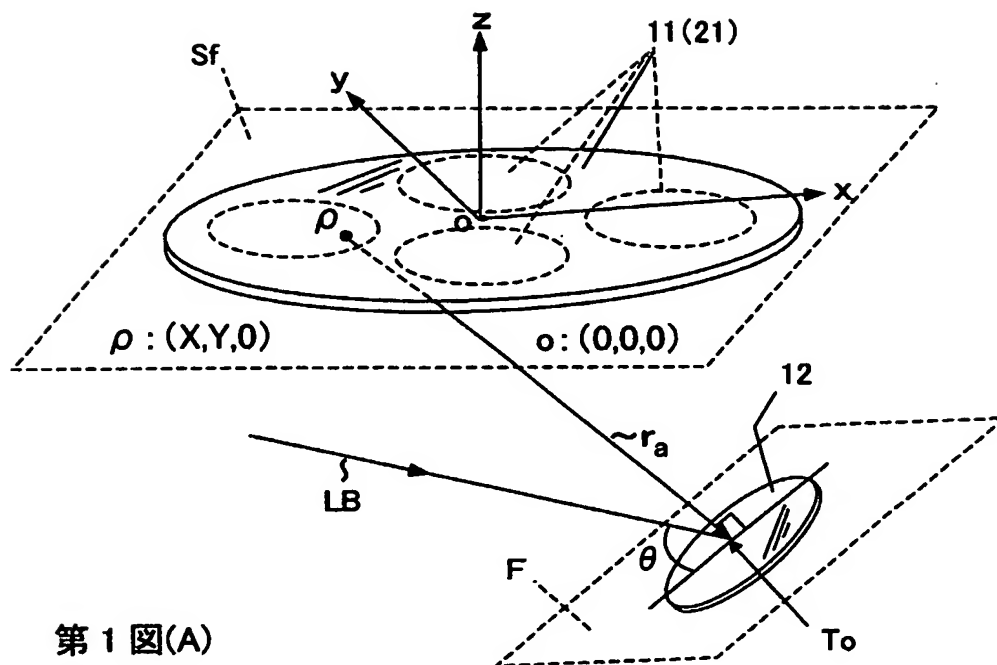
予工程において、情報収集用に準備した試験用基板と上記堆積材料供給源上の基準点の空間的位置の位置関係を固定した状態で、または該試験用基板を回転させながら、一定の材料供給時間に応じて堆積された上記試験用基板上の膜厚分布情報を予め得た後；

本工程においては、上記基板または上記基板ホルダと上記堆積材料供給源とを、相対的に特定の回転中心軸の周りに回転させるか相対的に空間的に移動させながら、あるいは該相対的回転と該相対的移动を共にしながら、上記予工程において上記予め得た膜厚分布情報に基づき、各相対位置関係における上記材料供給時間を調整すること；

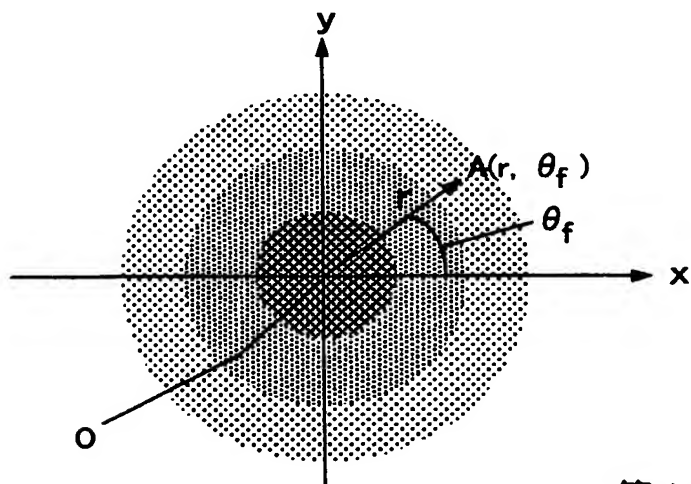
を特徴とする基板上への成膜方法。

14. 上記膜厚分布情報は、上記試験用基板と上記堆積材料供給源との位置関係自体を変えて複数収集すること；

を特徴とする請求の範囲第 1 項記載の基板上への成膜方法。

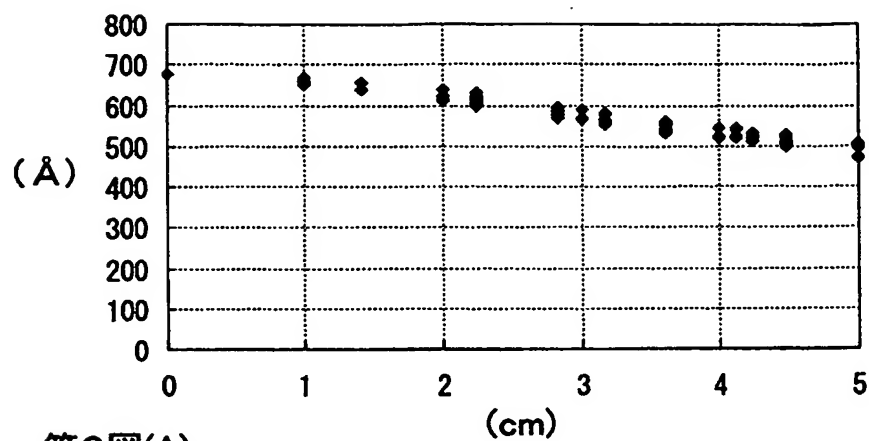


第 1 図(A)

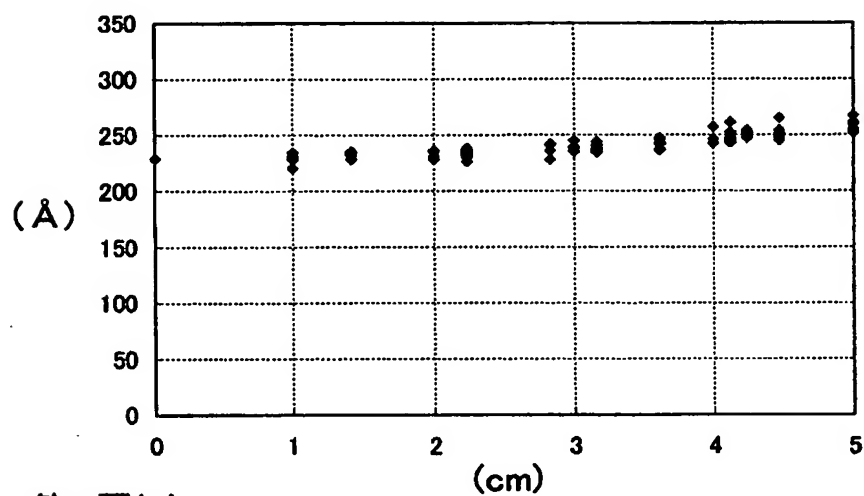


第 1 図(B)

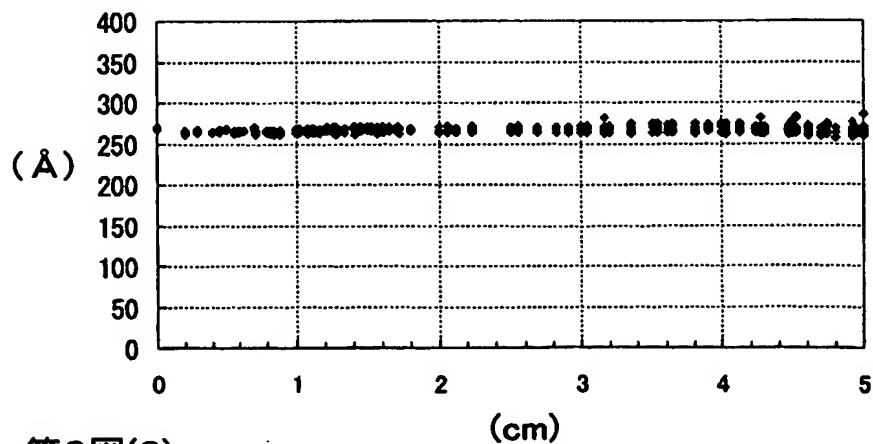
2/6



第2図(A)

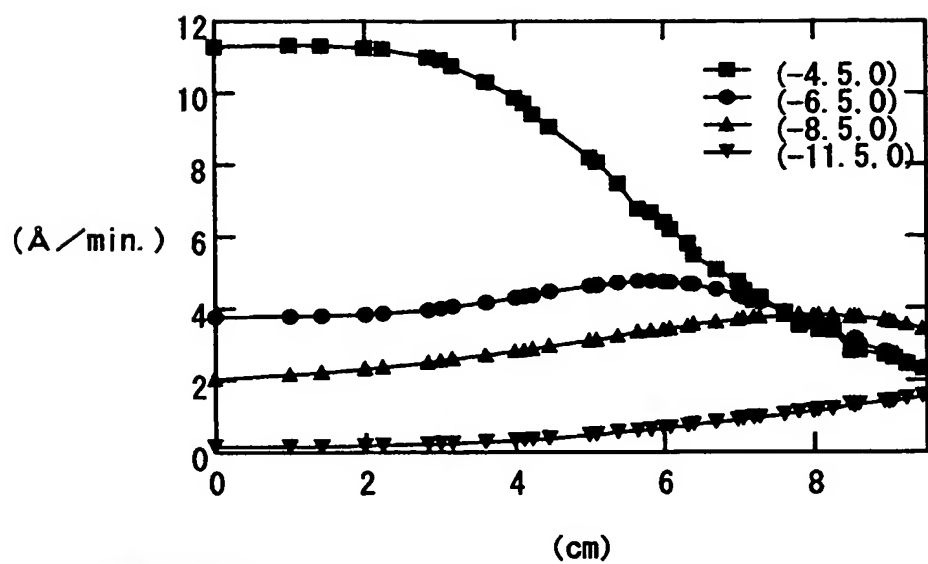


第2図(B)

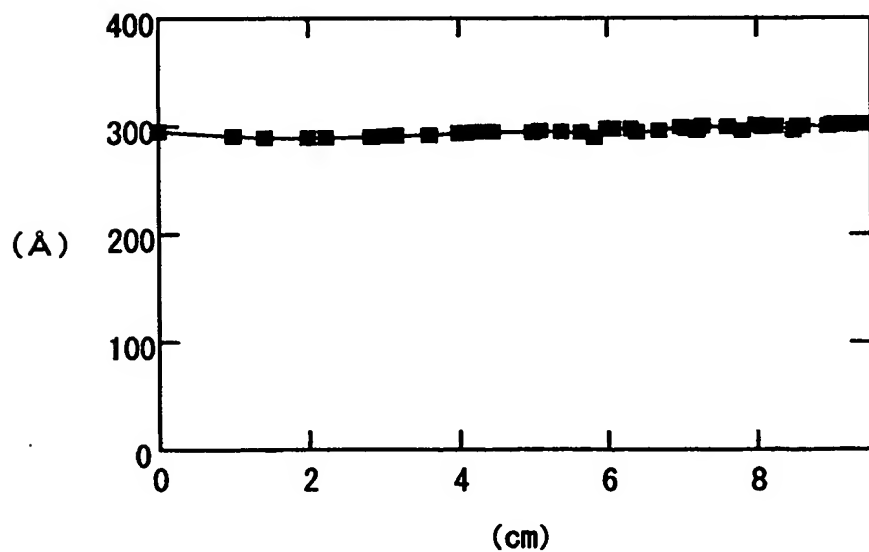


第2図(C)

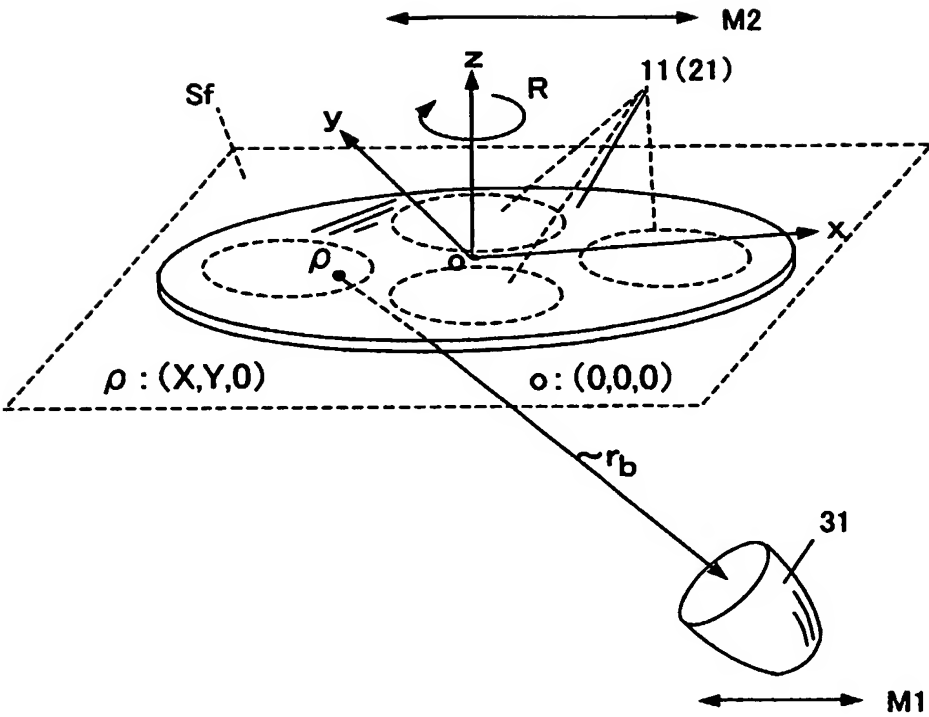
3/6



第3図(A)

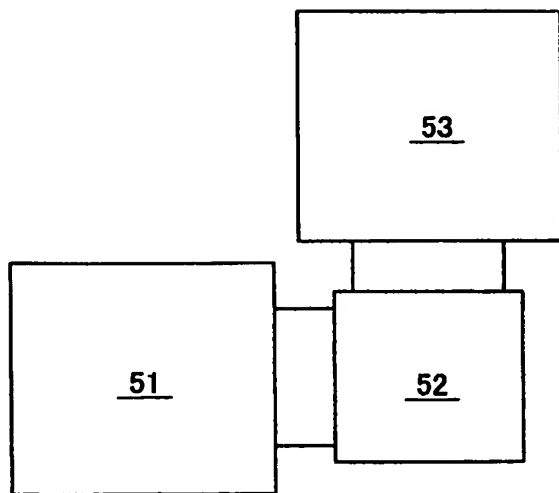


第3図(B)

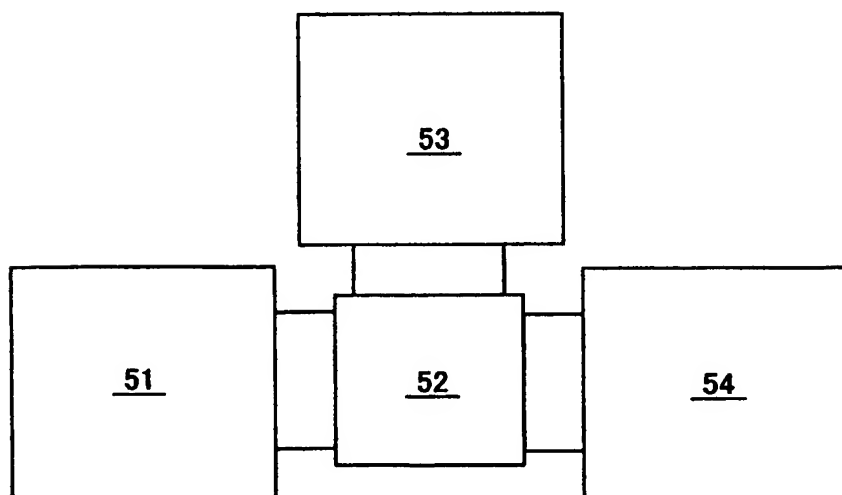


第4図

5/6

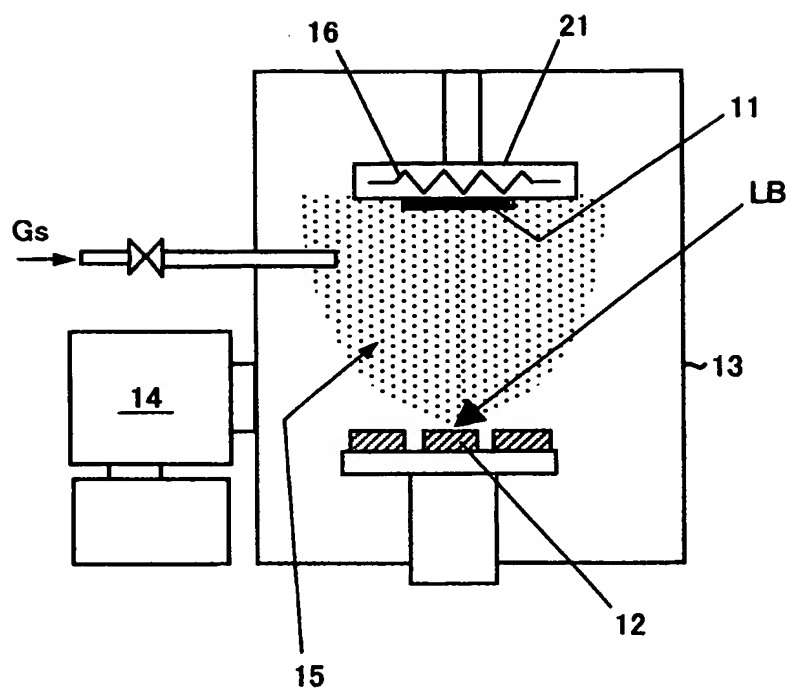


第5図



第6図

6/6



第 7 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/14188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C14/28, C23C14/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L [C23C-014/28 and C23C-014/54]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-220633 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 09 August, 1994 (09.08.94), Claims; Par. Nos. [0009], [0019]; Fig. 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2001-140059 A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 22 May, 2001 (22.05.01), Claim 4; Fig. 1 (Family: none)	1-14
Y	JP 2002-280306 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), Par. Nos. [0004], [0005], [0009] (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 February, 2004 (10.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/14188

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-319096 A (Fujikura Ltd.), 21 November, 2000 (21.11.00), Claims; Par. No. [0047] (Family: none)	1-14
Y	US 5622567 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 22 April, 1997 (22.04.97), Column 1, line 57 to column 2, line 3; column 2, line 63 to column 3, line 3; column 5, line 13 to 24, 40 to 49, line 59 to column 6, line 10; column 9, line 33 to column 10, line 8, column 11, lines 36 to 51; column 14, lines 1 to 21 & DE 4340752 A1 & JP 6-172981 A Claims 8, 19, 22 to 26, 46 to 47 Par. Nos. [0004], [0008], [0014], [0041], [0042]	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C23C14/28, C23C14/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C23C14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI/L [C23C-014/28 and C23C-014/54]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-220633 A (三菱化成株式会社) 1994. 08. 09, 特許請求の範囲, 段落番号9, 19, 図1 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2001-140059 A (文部科学省金属材料技術研究所長) 2001. 5. 22, 請求項4, 図1 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2002-280306 A (科学技術振興事業団) 2002. 9. 27, 段落番号4, 5, 9	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
瀬良 聡機



4G 9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	(ファミリーなし) JP 2000-319096 A (株式会社フジクラ) 2000. 11. 21, 特許請求の範囲, 段落番号47 (ファミリーなし)	1-14
Y	US 5622567 A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha) 1997. 04. 22, 第1欄第57行-第2欄第3行, 第2欄第 63行-第3欄第3行, 第5欄第13-24行, 第40-49行, 第5欄第59行-第6欄第10行, 第9欄第33行-第10欄第8 行, 第11欄第36-51行, 第14欄第1-21行 & DE 4340752 A1 & JP 6-172981 A 請求項8, 19, 22-26, 46-47, 段落番号4, 8, 14, 41, 42	1-14